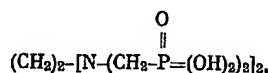


n° 2.599.807 déjà cité indique que des composés tels que :



contenant quatre groupes acides phosphoniques et deux atomes d'azote aminés, sont de bons agents de séquestration. De façon tout à fait surprenante, on a trouvé que les agents de séquestration de l'invention, contenant trois groupes acides phos-

phoniques et un seul atome d'azote aminé, sont très supérieurs à ceux des deux brevets ci-dessus quant à leur propriété de séquestrer les ions Fe (III). On ne sait pas exactement pourquoi, mais en théorie, ce fait peut être attribuable à la molécule équilibrée, comportant trois groupes phosphoniques autour d'un atome d'azote.

Le tableau suivant compare des composés types des deux brevets ci-dessus et l'acide amino-tris-(méthylènéphosphonique), quant à leur propriété de séquestrer les ions Fe (III) à différents pH.

TABLEAU 4

	Composé	Fer séquestré	
		pH 8,2	pH 10,3
		% sur le poids de l'agent	
1.....	$\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)_2$	0,1	0
2.....	$(\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_2)_2]_2$	6,0	4,3
3.....	$\text{N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_3$	15,0	11,0

Comme on peut le voir par le tableau ci-dessus, l'agent de séquestration de l'invention est très supérieur aux deux premiers quant à son efficacité comme agent de séquestration, à poids égal. Les résultats ci-dessus sont vraiment surprenants étant donné les connaissances antérieures.

Les agents de séquestration de l'invention sont très efficaces pour séquestrer d'autres ions de métaux lourds en solution aqueuse. A titre d'exemple, on fait un essai dans lequel on dissout 10 mg d'acide amino-tris-(méthylènéphosphonate) pentasodique dans 100 cm³ d'eau. On ajuste le pH à 9 et on l'y maintient à l'aide d'un caustique. On ajoute les quantités suivantes de cations avant qu'on n'observe un précipité perceptible.

TABLEAU 5

Métal	Métal séquestré mg pour 100 mg d'agent
Al +++.....	17,1
Co ++.....	25,1
Fe +++.....	6,5
Ni ++.....	8,6
Mn ++.....	14,8
Cu ++.....	18,9

Il faut noter que les agents de l'invention peuvent séquestrer d'autres ions de métaux lourds, par

exemple les ions Fe⁺⁺⁺, plomb, titane, chrome, etc.

D'après ce qui précède, on comprend que les agents de l'invention sont efficaces dans une large gamme de conditions de pH et aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline, de sorte que leur usage est très désirable dans des applications nombreuses et variées. Aussi l'invention doit être interprétée de la façon la plus large.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé visant à inhiber la précipitation de cations de métaux lourds d'une solution aqueuse, procédé caractérisé par les points suivants, considérés isolément ou en combinaisons diverses :

1° On incorpore à la solution un agent de séquestration choisi parmi les acides amino-tris-(alkylidènephosphoniques) inférieurs et leurs sels solubles;

2° La solution aqueuse est à un pH de 4-10,5;

3° Le métal lourd est le fer;

4° L'agent de séquestration est l'acide amino-tris-(méthylènéphosphonique);

5° L'agent est l'acide amino-tris-(méthylènéphosphonate) pentasodique.

Société dite :

MONSANTO CHEMICAL COMPANY

Par procuration :

BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 950.473

N° 1.371.139

Classification internationale :

C 07 f

Procédé de séquestration d'ions métalliques.

Société dite : MONSANTO CHEMICAL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 14 octobre 1963, à 13^h 13^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 20 juillet 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 35 de 1964.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 octobre 1962, sous le n° 231.596, au nom de M. Riyad Rida IRANI.)

L'invention a pour objet des procédés visant à séquestrer les ions métalliques de solutions aqueuses ou à inhiber leur précipitation, et plus particulièrement, elle a pour objet d'utiliser à cet effet, comme agents de séquestration, des acides amino-tris-(alkylidène-phosphoniques) inférieurs ou leurs sels.

Il est bien connu que généralement, la propriété que possède un agent de séquestration de séquestrer efficacement des ions métalliques ou d'inhiber efficacement leur précipitation est entièrement liée aux conditions de pH. Par exemple, des agents de séquestration qui sont habituellement considérés comme très efficaces pour séquestrer des ions métalliques dans des solutions alcalines, se révèlent habituellement beaucoup moins efficaces en solution acide. En outre, on observe habituellement que beaucoup d'agents de séquestration ne sont vraiment efficaces que dans une gamme restreinte de pH. Un exemple typique de ce qui précède est que le gluconate de sodium peut seulement séquestrer efficacement les ions Fe (III) à un pH égal ou supérieur à 12. Ainsi, comme on peut le comprendre, un agent de séquestration qui serait efficace dans une large gamme de pH et aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline constituerait un progrès dans cette branche.

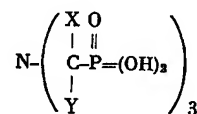
L'un des buts de l'invention est donc d'indiquer un procédé permettant de séquestrer les ions métalliques de solutions aqueuses ou d'inhiber leur précipitation.

Un autre but de l'invention est d'obtenir un agent de séquestration qui soit propre à séquestrer des ions de métaux lourds d'une solution aqueuse acide ou alcaline ou à inhiber leur précipitation.

D'autres buts apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit.

On a trouvé que les acides amino-tris-(alkylidène-

phosphoniques) inférieurs répondant à la formule :



dans laquelle X et Y sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle inférieurs, ainsi que les sels de ces acides, sont des agents de séquestration efficaces ainsi qu'il sera expliqué plus complètement ci-après.

Des composés types de l'invention sont les acides : amino-tris-(méthylène-phosphonique), amino-tris-(éthylidène-phosphonique) et amino-tris-(isopropylidène-phosphonique).

Les acides amino-tris-(alkylidène-phosphoniques) inférieurs et leurs sels peuvent être préparés par diverses méthodes, dont l'une consiste à préparer en une première étape les esters correspondants, en faisant réagir dans des conditions appropriées l'ammoniac, un composé carbonyle tel qu'un aldéhyde ou une cétone, et un phosphite de dialkyle. On peut préparer les acides amino-tris-(alkylidène-phosphoniques) inférieurs libres ainsi que leurs sels en hydrolysant les esters.

De façon générale, l'invention a pour objet d'utiliser les acides amino-tris-(alkylidène-phosphoniques) inférieurs ou leurs sels comme agents de séquestration, afin de séquestrer les ions de métaux lourds d'une solution aqueuse ou d'inhiber leur précipitation.

Bien que les acides libres soient préférables, il est entendu que les sels de sodium et en particulier le sel pentasodique, sont très efficaces. On peut utiliser d'autres sels alcalins comme ceux de potassium, de lithium, etc., ainsi que des mélanges de sels alcalins. En outre, on peut aussi utiliser

dans la pratique de l'invention tout sel hydrosoluble tel que les sels d'ammonium (par exemple celui de pentammonium), et les sels d'aminé (par exemple celui de pentakisdiméthylamine) qui présentent les caractéristiques des sels alcalins.

Outre leur propriété de séquestration, les agents de l'invention présentent la propriété très avantageuse d'être très solubles dans l'eau et stables à l'hydrolyse, c'est-à-dire qu'ils résistent notablement

à l'hydrolyse ou à la dégradation dans diverses conditions de pH et de température.

Bien que les nouveaux agents soient généralement utiles dans tous les cas où l'on désire séquestrer des ions métalliques de solutions aqueuses, ou inhiber leur précipitation, ils sont spécialement efficaces dans des applications comme celles qui sont indiquées au tableau ci-après :

TABLEAU 1

Usage	Motif de l'utilisation	Ions métalliques gênants
Savons liquides et shampoings.....	Limpidité	Fe +++
Savon en pains.....	Couleur	Fe +++
Lavage des étoffes de laine.....	Uniformisation de couleur	Fe +++
Débourfissage du coton.....	"	Fe +++
Teinture du coton.....	"	Fe +++
Blanchiment du coton.....	Stabilisation du blanchiment	Cu ++, Fe +++ et Mn ++
Composition de nettoyage des métaux.....	Élimination et prévention de la rouille	Fe ++ et Fe +++
Caoutchoucs et matières plastiques (dosage et polymérisation)	Traces d'impuretés métalliques	Cu ++, Fe ++ et Fe +++
Pâte à papier et papier.....	Traces d'impuretés métalliques	Fe ++ et Fe +++

La quantité d'agent de séquestration nécessaire pour donner un résultat varie notamment selon le type et la quantité d'ions métalliques gênants, les conditions de pH, de température, etc., mais en tout cas, des quantités minimales suffisent habituellement. Par exemple, pour beaucoup des usages indiqués au tableau 1 ci-dessus, des concentrations inférieures à 1 % environ sur le poids de l'eau sont habituellement suffisantes.

Pour illustrer l'invention, on présente les exemples suivants :

Exemple 1. — Dans un ballon usuel de 3 litres à trois tubulures muni d'un condenseur à reflux, d'un agitateur et d'un thermomètre, on met 600 g de phosphite de diéthyle et 127,5 g de solution aqueuse d'ammoniac à 29 %. On place le flacon dans un bain de glace et une fois que le mélange s'est refroidi à environ 0 °C, on ajoute 325 g de solution aqueuse de formaldéhyde à 37 %. On retire le ballon du bain de glace et on le chauffe, la réaction se produisant à environ 100 °C. Une fois la réaction achevée, on laisse le ballon se refroidir à la température ambiante, et on extrait les produits réactionnels par le benzène et on les sépare par distillation fractionnée. L'amino-tris-(méthylène-phosphonate) d'hexaéthyle distille entre 190 et 200 °C à une pression de 0,1 mm et on l'obtient à raison de 184 g. Son analyse est la suivante :

Calculée : 236,78 % C; 7,30 % H; 3,53 % N; 20,01 % P;

Effective : 38,54 % C; 7,76 % H; 43,00 % N; 18,89 % P.

On prépare l'acide amino-tris-(méthylène-phosphonique) libre en hydrolysant une portion de l'ester préparé ci-dessus. Dans un ballon similaire à celui qu'on a décrit ci-dessus, on chauffe au reflux 40 g de l'ester avec environ 200 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, pendant environ 24 heures. L'acide libre, qui est un liquide sirupeux, cristallise après un repos prolongé (environ 1 semaine) dans un dessiccateur. Le rendement est de 20 g. Le poids équivalent de l'acide libre, d'après le titrage, est de 62, contre une valeur calculée de 59,8.

Exemple 2. — On prépare l'amino-tris-(méthylène-phosphonate) pentasodique en dissolvant l'acide libre obtenu dans l'exemple 1 dans 140 cm³ de solution de NaOH à 10 % et en évaporant la solution aqueuse jusqu'à siccité à environ 140 °C; il se forme ainsi la forme anhydre du sel.

Pour illustrer la propriété de séquestration des acides amino-tris-(alkylidène-phosphoniques), inférieurs et de leurs sels, on fait les essais et comparaisons ci-après, avec les résultats indiqués. Le procédé d'essai utilisé consiste, sauf indication contraire, à introduire dans un bocal, avec une pipette, un volume dosé de solution de réserve de chlorure ferrique à 2,5 %, et à y ajouter suffisamment de soude ou d'acide chlorhydrique pour donner le pH désiré. On agite la solution pendant 15 minutes, puis on ajoute une portion de solution à 2,5 % d'agent de séquestration. Après avoir ajusté finalement le pH à l'aide de soude ou d'acide chlorhydrique, on agite la solution pendant 48 heures

pour atteindre l'équilibre. On centrifuge la solution à 11 500 tr/mn pendant 90 minutes, pour éliminer le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloïdal et on titre par iodométrie une portion de la solution qui surnage ou on l'analyse par fluorescence aux rayons X, au moyen d'une courbe d'étalonnage appropriée, pour déterminer la concentration d'ions ferriques. Le tableau suivant illustre la propriété de séquestration efficace des ions $\text{Fe}(\text{III})$ que possèdent les agents de l'invention, dans une large gamme de pH.

TABLEAU 2

pH	Fer séquestré	
	A *	B *
	% sur le poids de l'agent de séquestration	
10,65.....	2,4	1,8
10,05.....	17,2	12,6
10,00.....	19,8	14,6
9,70.....	16,9	12,4
9,50.....	21,3	15,7
8,30.....	18,8	13,8
8,10.....	21,3	15,7
7,30.....	19,4	14,4
6,70.....	20,5	15,0
6,30.....	21,3	15,7
5,90.....	21,3	15,7
4,90.....	20,4	15,0
4,50.....	18,6	13,6
4,05.....	11,9	8,8

(*) A = Acide amino-tris-(méthylènéphosphonique).
B = Amino-tris-(méthylènéphosphonate) pentasodique.

Comme on peut le voir par le tableau ci-dessus, les agents de séquestration de l'invention sont très efficaces dans une large gamme de pH, aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline. On comprend donc que ces agents peuvent servir à des applications nombreuses et variées.

Le tableau suivant compare d'autres agents organiques bien connus à un agent de l'invention, dans la séquestration des ions $\text{Fe}(\text{III})$ dans une large gamme de pH.

(Voir tableau 3, ci-dessous)

Par le tableau qui précède, on peut observer qu'un agent de séquestration de l'invention, l'ami-no-tris-(méthylènéphosphonate) pentasodique, est tout aussi efficace que les agents couramment utilisés, et qu'en outre, l'agent nouveau est efficace dans une large gamme de pH. Bien entendu, cela est très avantageux puisqu'on peut l'utiliser dans des applications nombreuses et variées.

D'autres acides phosphoniques, par exemple ceux qui sont décrits dans les brevets américains n° 2.599.807 du 10 juin 1952 et n° 2.917.528 du 15 décembre 1959, sont connus comme agents de séquestration. Le premier brevet cité indique que la propriété de séquestration des acides tétrakis-méthylènéphosphoniques, c'est-à-dire de composés contenant quatre groupes $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, est supérieure à celle des acides bis-méthylènéphosphoniques et tris-méthylènéphosphoniques. Cela paraît vrai, car en théorie les groupes phosphoniques sont responsables de la séquestration du métal par formation de liaisons P-O-métal à partir des liaisons P-O-H. En théorie aussi, on pense que les valences résiduelles des atomes d'azote aminés facilitent la séquestration du métal. Aussi, le brevet américain

TABLEAU 3

pH	Fer séquestré				
	A (*)	B (*)	C (*)	D (*)	E (*)
	% sur le poids de l'agent de séquestration				
10,5.....	9,8	5,0	0,3	0	2,6
10,0.....	14,6	12,5	0,6	0,3	1,6
9,5.....	15,7	15,0	1,1	1,5	1,2
9,0.....	14,2	15,7	1,7	3,2	1,0
8,0.....	15,7	16,3	4,0	8,8	1,5
7,0.....	15,0	16,4	8,9	13,0	3,5
6,0.....	15,7	16,5	17,3	14,3	4,5
5,0.....	15,0	16,5	18,0	14,7	5,0

(*) A = Acide amino-tris-(méthylènéphosphonate) pentasodique.
B = Éthylènediaminotétracétate disodique. $2\text{H}_2\text{O}$.
C = Nitrilotriacétate trisodique. H_2O .
D = Citrate de sodium.
E = Glutamate de potassium.